

Method of treating steel and refractory metals

Patent number: EP0545069
Publication date: 1993-06-09
Inventor: MELBER ALBRECHT DR (DE); MINARSKI PETER DR (DE); PREISSER FRIEDRICH DR (DE); ZIMMERMANN KLAUS DR (DE)
Applicant: LEYBOLD DURFERRIT GMBH (DE)
Classification:
 - **International:** C23C8/02; C23C8/80
 - **European:** C23C8/02; C23C8/80
Application number: EP19920118403 19921027
Priority number(s): DE19914139975 19911204; DE19924208848 19920319

Also published as:

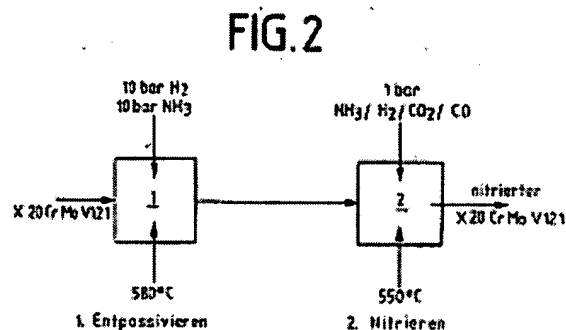
JP6065631 (A)
 DE4208848 (A1)
 EP0545069 (B1)

Cited documents:

DE1933439
 DD152947
 EP0408168
 US2851387
 GB1495703
 more >>

Abstract of EP0545069

Method for treating steels and metals, especially for depassivating and subsequent thermochemical surface treatment in a process chamber (1,2) under the influence of pressure and temperature, wherein, in a first process step, a first gas or gas mixture selected from the group N₂, H₂ or NH₃ is introduced in a process chamber (1) for the purpose of depassivation, a pressure greater than 1 bar absolute and a temperature between 100 DEG C and 1,000 DEG C being settable in the chamber (1), and in a second process step a second gas or gas mixture selected from the group of N-, C- or B-containing gases is introduced into a process chamber (1,2) for the purpose of thermochemical surface treatment, and a temperature between 100 DEG C and 1,000 DEG C at a pressure greater than or equal to 1 bar absolute being settable.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE

BEST AVAILABLE COPY

Method of treating steel and refractory metals

Description of EP0545069

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Stählen und Metallen, insbesondere zur Entpassivierung und zur anschliessenden thermochemischen Oberflächenbehandlung bzw. zur thermochemischen Oberflächenbehandlung und einer anschliessenden thermochemischen Nachbehandlung in einer Prozesskammer unter Einwirkung von Druck und Temperatur.

Bei der thermochemischen Oberflächenbehandlung (z.B. Nitrieren, Nitrokarburieren oder Borieren) von legierten Stählen und Refraktärmetallen (z.B. Ti, Zr, Mo, W, Nb, Ta, V) kommt es bislang durch die oberflächenbedeckenden Passivschichten auf den Materialien zu folgenden Schwierigkeiten: Die Passivschichten bestehen nämlich meist aus Oxiden und bilden eine dünne Schutzhaut, die das ungestörte Eindiffundieren von Nichtmetallen wie z.B. N, C, und B bei der Oberflächenbehandlung mit Nachteil verhindern. Dadurch wird z.B. bei den Refraktärmetallen eine Eindiffusion völlig, bei hochlegierten Stählen teilweise verhindert, was zu ungleichmässigen Behandlungsergebnissen führt. Bei bestimmten Sorten legierter Stähle wird zur Erzielung eines gleichmässigen Behandlungsergebnisses eine Voroxidation vorgenommen. Damit werden Verunreinigungen an den Oberflächen oxidiert und die bereits bestehende Oxidschicht beeinflusst. Dadurch kann in manchen Fällen Einfluss auf die Gleichmässigkeit der Schichtausbildung genommen werden. Die erzeugten Schichten sind sehr dünn und enthalten immer grössere Mengen Sauerstoff.

Bei der thermochemischen Oberflächenbehandlung von Metallen (z.B. Aufkohlen, Vergüten, Glühen, Carbonitrieren, Nitrokarburieren) kommt es weiterhin, bedingt durch die Verwendung sauerstoffhaltiger Prozessgase zu einer interkristallinen Oxidation der behandelten Bauteile. Da die Oxidation nur an der freien Oberfläche, also am Rand der Bauteile auftritt, wird diese Form der Oxidation auch als Randoxidation bezeichnet. Diese Randoxidation bewirkt eine Herabsetzung der Dauerfestigkeit, so dass die Lebensdauer randoxidierter Bauteile verkleinert wird.

Es sind zur Zeit zwei Wärmebehandlungsverfahren zum Aufkohlen von Werkstücken bekannt, die mit sauerstofffreien Prozessgasen betrieben werden. Diese Verfahren, Plasmaaufkohlung und Vakuumaufkohlung, konnten bisher jedoch noch keine industrielle Anwendung in nennenswertem Umfang finden.

Bauteile, die nach der Wärmebehandlung Oxidation aufweisen, werden daher meist durch mechanische Bearbeitung nachbehandelt, mit dem Ziel die Oxidation abzutragen (z.B. Schleifen von Zahnrädern). Der Abfall der Dauerfestigkeit durch Randoxidation kann auch durch Verfahren zur Verfestigung (z.B. Kugelstrahlen von Zahnrädern) der Bauteile kompensiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun einerseits, durch eine Vorbehandlung die Oberflächen der genannten Materialien so zu konditionieren, dass eine störungsfreie Aufnahme von diffusionsfähigen Atomen bei der thermochemischen Wärmebehandlung möglich ist und andererseits ein Verfahren zu entwickeln, das die Randoxidation wärmebehandelter Teile entfernt und die mechanischen Bearbeitung ersetzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass ein Behandlungsverfahren mit mehreren Verfahrensschritten durchgeführt wird, bzw. dass im Anschluss an die thermochemische Oberflächenbehandlung ein Wärmebehandlungsverfahren durchgeführt wird, in dem die interkristalline Oxidation von Metallen entfernt wird.

In einem ersten Verfahrensschritt wird ein erstes Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe N₂, H₂ oder NH₃ zur Entpassivierung in eine Prozesskammer eingelassen, ein Druck grösser 1 bar a und eine Temperatur zwischen 100 DEG C und 1.000 DEG C voneinander unabhängig in der Kammer eingestellt und in einem zweiten Verfahrensschritt wird ein zweites Gas- oder Gasgemisch aus der Gruppe N-, C- oder B-haltiger Gase zur thermochemischen Oberflächenbehandlung in eine Prozesskammer eingelassen und eine Temperatur zwischen 100 DEG C und 1.000 DEG C bei einem Druck grösser oder gleich 1 bar a eingestellt.

Die Entpassivierung von legierten Stählen und Refraktärmetallen erfolgt mit Vorteil durch eine Wärmebehandlung in Gasgemischen, die z.B. NH_3 und/oder H_2 enthalten, bei Temperaturen zwischen 100 und 1.000 DEG C und Drücken grösser 1 bar, wobei die störende Oxidhaut reduziert wird und das reine Metall bzw. die Legierung als Schutz vor einer erneuten Oxidation mit einer dünnen Nitridschicht überzogen wird. Mit solchermassen vorbehandelten Teilen können gleichmässige Behandlungsergebnisse erzielt werden und diese Teile können vorteilhafterweise entweder in der gleichen Anlage weiter behandelt werden oder zur Weiterbehandlung in eine andere Anlage umgesetzt werden, wobei die aufgebrachte dünne Nitridschicht einen Schutz gegen die erneute Oxidation bewirkt. Findet die weitere Behandlung bei höheren Temperaturen statt, z.B. Aufkohlen oder Borieren, so wird die Nitridschicht schnell aufgelöst und stellt kein Hindernis für die eindiffundierenden Elemente dar.

Die thermochemische Entfernung der Oxide erfolgt in Gasgemischen, die NH_3 , H_2 und N_2 enthalten, bei Temperaturen zwischen 100 DEG C und 1.000 DEG C und Drücken grösser 1 bar a. Die Oxide werden reduziert, indem sie mit der Gasphase reagieren und ihre Sauerstoffatome abgeben oder Nitride bilden. Solchermassen wärmebehandelte Teile können je nach Zusammensetzung der Oxide nahezu vollkommen desoxidiert werden.

Eine solche Wärmebehandlung kann bei höher legierten Stählen als Ersatz für die ohnehin durchzuführende Anlassbehandlung durchgeführt werden, Anlassen und Desoxidieren werden dann in einem Schritt durchgeführt. Durch dieses Verfahren ist es möglich, thermochemische Behandlungen mit oxidierenden Gaskomponenten weiter durchzuführen und durch die anschliessende Desoxidation höhere Dauerfestigkeitseigenschaften an den Bauteilen zu erzielen. Dadurch kann auf den Einsatz teurer und komplizierter mechanischer Nachbehandlungen verzichtet werden.

Weitere Ausführungsmöglichkeiten und Merkmale sind in den Unteransprüchen näher beschrieben und gekennzeichnet.

Die Erfindung lässt die verschiedensten Ausführungsmöglichkeiten zu; einige davon sind in den anhängenden Skizzen beispielhaft dargestellt, und zwar zeigen:

Figur 1 eine Entpassivierung und eine thermochemische Behandlung in einer Behandlungskammer als Prinzipskizze,

Figur 2 eine Entpassivierung und eine thermochemische Behandlung in zwei getrennten Behandlungskammern als Prinzipskizze und

Figur 3 eine thermochemischen Entfernung der Randoxidation als Prinzipskizze.

In eine Behandlungskammer 1 (Fig. 1) wird ein Refraktärmetall (z.B. Ti) eingebracht und auf 800 DEG C aufgeheizt. Anschliessend wird NH_3 in die Kammer eingelassen und bei einem Druck von 10 bar a wird das passivierte Titan reduziert. Nach diesem ersten Verfahrensschritt der Entpassivierung findet ein Gaswechsel in der Kammer statt. NH_3 wird gegen N_2 ausgetauscht und bei gleichbleibender Temperatur beginnt der zweite Verfahrensschritt, nämlich die thermochemische Behandlung. Dieser Nitriervorgang wird bei 30 bar a Verfahrensdruck durchgeführt. Die Behandlungszeit beträgt üblicherweise zwei bis vier Stunden und ist von der gewünschten Nitrierschichtdicke abhängig. Als Endprodukt erhält man nach dem zweiten Verfahrensschritt die gewünschte TiN-Beschichtung.

Es ist auch eine zweite Anlagenkonstellation denkbar, die aus einer Kombination von zwei unterschiedlichen Behandlungskammern 1 und 2 besteht (Fig. 2). Diese findet ihre Anwendung z.B. bei der Behandlung von Massenstählen, wie beispielsweise einem hochlegierten Stahl X 20 CrMoV 12 1.

Nachdem der Stahl in die Behandlungskammer 1 eingebracht ist, wird diese auf 580 DEG C aufgeheizt und mit einem Druck von z.B. 10 bar a wird H_2 und/oder NH_3 eingelassen. In diesem ersten Verfahrensschritt wird der eingesetzte Stahl entpassiviert und gleichzeitig mit einer dünnen Nitridschicht als Schutz vor weiterer Oxidation versehen.

Anschliessend wird der vor Oxidation geschützte Stahl in eine zweite Behandlungskammer 2 verbracht. Hier wird eine werkstoffspezifische Nitriertemperatur von 550 DEG C eingestellt und bei einem Druck von 1 bar a ein Gasgemisch aus NH_3 , H_2 eingelassen. Nach Abschluss dieses zweiten Behandlungsschrittes erhält man als Endprodukt einen nitrierten X 20 CrMo V 12 1- Stahl. Statt stickstoffhaltiger Gase können zum Kohlen auch kohlenstoffhaltige Gase wie CO_2 oder CO bei Temperaturen zwischen 800 DEG C und 1.000 DEG C eingesetzt werden.

Ein wesentlicher Vorteil einer zweiteiligen Behandlungsanlage nach Figur 2 gegenüber einer Anlage nach Figur 1 ist, dass der eigentliche thermochemische Behandlungsvorgang, beispielsweise das Nitrieren in einer konventionellen Nitrieranlage unter Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Somit entfällt die Notwendigkeit eine Druckkammer einzusetzen, die wie in Figur 1 dargestellt, beispielsweise für 30 bar a ausgelegt sein muss.

In Figur 3 wird ein einsatzgehärteter Stahl 16 MnCr5 mit 10 μ m Randoxidation in eine Prozesskammer 1 eingebracht und auf eine Prozesstemperatur $\zeta = 200$ DEG C erwärmt. In die Kammer wird nun ein Gasgemisch aus NH₃ und N₂ mit einem Druck $p=20$ bar a eingelassen. Nach Abschluss dieses Prozesses erhält man einen randoxidationsfreien Stahl 16 MnCr5.

Bezugszeichenliste

1 Prozesskammer
2 Prozesskammer
P Druck
 ζ Temperatur

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Method of treating steel and refractory metals

Claims of EP0545069

1. Verfahren zur Behandlung von legierten Stählen und Refraktärmetallen, insbesondere zur Entpassivierung und zur anschliessenden thermochemischen Oberflächenbehandlung in einer Prozesskammer (1,2) unter Einwirkung von Druck und Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Verfahrensschritt ein erstes Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe N₂, H₂ oder NH₃ zur Entpassivierung in eine Prozesskammer (1) eingelassen wird, ein Druck grösser 1 bar a und eine Temperatur zwischen 100 DEG C und 1.000 DEG C voneinander unabhängig in der Kammer (1) einstellbar sind und dass in einem zweiten Verfahrensschritt ein zweites Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe N-, C- oder B-haltiger Gase zur thermochemischen Oberflächenbehandlung in eine Prozesskammer (1,2) eingelassen wird und eine Temperatur zwischen 100 DEG C und 1.000 DEG C bei einem Druck grösser und gleich 1 bar a einstellbar sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem ersten Verfahrensschritt ein Druck von typischerweise 10 bar a eingestellt ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem zweiten Verfahrensschritt in der Kammer (1) ein Druck von typischerweise 30 bar a eingestellt ist.
4. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und der zweite Verfahrensschritt in ein und derselben Prozesskammer (1) durchgeführt werden.
5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Verfahrensschritt in einer ersten Prozesskammer (1) und der zweite Verfahrensschritt in einer zweiten Prozesskammer (2) durchgeführt werden.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Prozesskammer (1) für einen Druck grösser 1 bar a ausgelegt ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Prozesskammer (2) für Atmosphärendruck ausgelegt ist.
8. Verfahren zur Behandlung von Stählen und Metallen in einer Prozesskammer (1) unter Einwirkung von Druck und Temperatur mit einem ersten Verfahrensschritt, in dem eine thermochemische Oberflächenbehandlung, beispielsweise das Einsatzhärten, durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass in einem zweiten Verfahrensschritt zur thermochemischen Entfernung der Randoxidation ein Gas oder Gasgemisch aus der Gruppe N₂, H₂ oder NH₃ in eine Prozesskammer (1) eingelassen wird und ein Druck grösser 1 bar a und eine Temperatur zwischen 100 DEG C und 1.000 DEG C voneinander unabhängig in der Kammer (1) einstellbar sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Bauteile aus unlegierten oder niedriglegierten Stählen behandelt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Bauteile aus höherlegierten Stählen behandelt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mit der thermochemischen Entfernung der Randoxidation ein Wärmebehandlungsverfahren, beispielsweise das Anlassen von Stählen durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozessdruck während des Verfahrens zur thermochemischen Entfernung der Randoxidation typischerweise 20 bar a beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Prozesstemperatur typischerweise

kleiner oder gleich der Anlasstemperatur des zu behandelnden Stahls ist.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide